

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Nobuhiko IZUTA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: REGENERATION PROCESS OF ETCHING SOLUTION, ETCHING PROCESS, AND ETCHING SYSTEM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-269405	September 17, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 9 4 0 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 9 4 0 5]

出 願 人 エム・エフエスアイ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 4 0 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 YP14-035

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/308

【発明の名称】 エッチング液の再生方法及びエッチング方法並びにエッチング装置

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田神保町 1 丁目 6 番 1 号 日曹エンジニアリング株式会社内

【氏名】 伊豆田 信彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田神保町 1 丁目 6 番 1 号 日曹エンジニアリング株式会社内

【氏名】 村田 貢

【特許出願人】

【識別番号】 000227087

【住所又は居所】 東京都千代田区神田神保町 1 丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 日曹エンジニアリング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088708

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 秀樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048921

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9305311

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エッチング液の再生方法及びエッチング方法並びにエッチング装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エッチング液として磷酸水溶液を使用し窒化珪素膜をエッチングするエッチング槽から、珪素化合物を含むエッチング液を取り出し、磷酸濃度が 80 % 以下となるよう水を前記取り出したエッチング液に添加した後、濾過して当該エッチング液中に含まれる珪素化合物を除去することを特徴とするエッチング液の再生方法。

【請求項 2】 前記濾過後のエッチング液を濃縮する請求項 1 に記載のエッチング液の再生方法。

【請求項 3】 前記水を磷酸濃度が 75 % 以下となるよう添加する請求項 1 又は 2 に記載のエッチング液の再生方法。

【請求項 4】 エッチング液として磷酸水溶液を使用してエッチング槽で窒化珪素膜をエッチングするエッチング方法において、

前記エッチング槽から、珪素化合物を含むエッチング液を取り出し、該取り出したエッチング液を、請求項 1 から 3 の何れかに記載の再生方法により処理した後、前記エッチング槽内へ戻すことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 5】 エッチング液として磷酸水溶液を使用してエッチング槽で窒化珪素膜をエッチングするエッチング方法において、

前記エッチング槽から珪素化合物を含むエッチング液を取り出し、該取り出したエッチング液を分流して、分流した一部を濾過循環経路部により濾過して前記エッチング槽へ戻すと共に、前記分流した残りを請求項 1 から 3 の何れかに記載の再生方法により処理してから前記濾過循環経路部へ供給して該濾過循環経路部を流れるエッチング液と一緒に前記エッチング槽へ戻すことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 のエッチング方法に用いられるエッチング装置であって、前記エッチング槽から珪素化合物を含むエッチング液を取り出し、該取り出したエッチング液を水で希釈して前記珪素化合物を析出する希釈・析出

部と、濾過部と、加熱部とを順に配置した希釈・析出再生部を備えていることを特徴とするエッチング装置。

【請求項 7】 請求項 4 又は 5 のエッチング方法に用いられるエッチング装置であって、前記エッチング槽から珪素化合物を含むエッチング液を取り出し、該取り出したエッチング液を水で希釈して前記珪素化合物を析出する希釈・析出部と、濾過部と、濃縮部とを順に配置した希釈・析出再生部を備えていることを特徴とするエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化珪素膜のエッチングに使用された磷酸水溶液からなるエッチング液の再生方法及びエッチング方法並びにエッチング装置に関し、特に、エッチング液中に含まれる反応生成物である珪素化合物を効率よく除去する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

量産ラインにおけるエッチング処理では、槽内のエッチング液を清浄に保つためエッチング液を濾過循環して、エッチング液中のゴミ等の異物を除去しながら、エッチングを行う。これは、加熱された磷酸水溶液による窒化珪素膜のエッチングにおいても同様であり、エッチング液を濾過循環し、エッチング液中に析出した反応生成物である珪素化合物を他の異物とともに濾過して浄化する（例えば、特公平 3-20895 号）。ところが、以上の方法では、珪素化合物を含む磷酸水溶液を高温では勿論、常温まで冷却して濾過（例えば、フィルター孔径が 0.1 μm のもので濾過）しても、珪素化合物がほとんど捕捉されない。このため、エッチング操作では、例えば、槽及び循環経路において珪素化合物の析出・固着が生じたり、エッチング液中の珪素化合物濃度によって窒化珪素膜／二酸化珪素膜のエッチング選択比が変動することから、エッチング液を定期的に交換しなければならない。このような背景から、本出願人は珪素化合物を含むエッチング液を再生する方法として、エッチング液をフッ化水素（HF）により処理する方

法（下記文献 1）を完成させ、又、それを工業プロセスに適用する上で好適な再生処理装置（下記文献 2）を提供してきた。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特許 3 0 7 2 8 7 6 号公報（第 2 - 3 頁、図 1）

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 2 9 3 4 7 9 号公報（第 2 - 5 頁、図 1）

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

上記した再生方法や装置は、エッチング液中の珪素化合物を添加される H F と反応させ、反応生成物である珪素フッ化物を水蒸気とともに除去するものであるが、使用する H F も珪素化合物と同様にエッチング選択比に影響を及ぼす物質であるため残留する H F 濃度を高精度に測定し、再生処理の終了（影響を受けない H F 濃度等）を確認し管理しなくてはならない。この終点管理は、例えば、エッチング液の一部をサンプリングして行うが、連続エッチングを維持する上で煩雑で経費増の要因となる。

【0 0 0 5】

本発明の目的は、磷酸水溶液を使用した窒化珪素膜のエッチングを対象とし、エッチング液中に生成する珪素化合物の除去が極めて容易で、工業的プロセスにより適し処理経費を低減できるようにすることにある。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、請求項 1 に係るエッチング液の再生方法は、エッチング液として磷酸水溶液を使用し窒化珪素膜をエッチングするエッチング槽から、珪素化合物を含むエッチング液を取り出し、磷酸濃度が 8 0 % 以下となるような水を前記取り出したエッチング液に添加した後、濾過して当該エッチング液中に含まれる珪素化合物を除去することにある。

【0 0 0 7】

以上の発明は、請求項 2 ～ 7 のように展開することがより好ましい。即ち、

- ・請求項 2 は、前記濾過後のエッチング液を濃縮することにより、例えば、希釈された磷酸水溶液の濃度を当初の濃度に近づけて連続エッチングを可能にする。
- ・請求項 3 は、前記水を磷酸濃度が 7 5 % 以下となるよう添加することにより、珪素化合物の析出を大幅に促進して除去効率を向上する。
- ・請求項 4 と 5 は、以上の発明を、磷酸水溶液を使用してエッチング槽で窒化珪素膜をエッチングするエッチング方法として捉えたものであり、例えば、連続エッチングを実現して、エッチング品質及び稼働率向上を実現可能にする。
- ・請求項 6 と 7 は、以上の方法を実施するエッチング装置として、水で希釈して前記珪素化合物を析出する希釈・析出部と、濾過部と、加熱部とを順に配置している、又は、希釈・析出部と、濾過部と、濃縮部とを順に配置している希釈・析出再生部を備えることにより、例えば、上記従来の再生用 H F を添加する構成より簡略化でき、設備費を抑えたり、稼働制御を簡単に行えるようにする。

【 0 0 0 8 】

(要部説明) 対象のエッチング液は、反応生成物である珪素化合物を含む磷酸水溶液である。磷酸水溶液中の珪素濃度は、エッチング槽内で処理する半導体ウエハ枚数と共に増加するが、沸点である 1 6 0 °C 程度でエッチングを行った場合その珪素の飽和濃度は約 8 5 m g / k g であり、該飽和濃度を超えてエッチングを継続すると珪素化合物が析出する。酸化膜のエッチングレートは、例えば、新たな磷酸水溶液において約 2 Å / m i n であり、珪素濃度の増大と共に低くなり、珪素の飽和濃度に達すると 0 Å / m i n 付近まで下がる。従って、半導体ウエハのエッチング操作では、処理品質を維持したり安定均一化するため珪素濃度を前記した飽和濃度より低い値、例えば 8 0 g / k g より低い値に維持しなければならない。

(1)、本発明者らは、上記の課題認識から工業的プロセスにより適した方法を追求している過程で、次のような現象を知見した。まず、珪素化合物を含む磷酸水溶液のエッチング液を水で希釈すると、珪素化合物が析出し易くなる。しかも、このような珪素化合物の析出度合は希釈率によって大きく異なることである。これは、一例として 1 . 7 倍の希釈率とした場合、元の磷酸水溶液中に含まれる珪素化合物の量に対し約 8 0 % が析出されることも判明し、上記従来の H F を添加

する方法に代わるものとして充分応用できるとの確証に至った。即ち、本発明は、窒化珪素膜をエッチングするエッチング槽から、珪素化合物を含む磷酸水溶液（エッチング液）を取り出し、取り付した磷酸水溶液に水を磷酸濃度が80%以下となるよう添加して希釈し、珪素化合物の析出を促進した状態から、当該液をフィルター等で濾過して析出した珪素化合物を捕捉除去するものである。

【0009】

(2)、ここで、エッチング槽から取り出される磷酸水溶液は、窒化珪素膜のエッチング継続によって、通常、珪素化合物が80mg/kg程度以上含まれるエッチング液であり、磷酸濃度が85～90%である。この液に水（純水）を添加して希釈する。水の添加する形態は特に制約されないが、好ましくは対象の磷酸水溶液と水とが均一に混ざるよう混合攪拌（例えば、両液を混合し易いように合流する態様、ラインミキサを用いる態様、専用の攪拌部を付設する態様等）する。混合攪拌すると、磷酸水溶液に含まれていた珪素化合物は析出される。水の添加量は、磷酸濃度が80%以下、好ましくは75%以下となるよう添加する。これは、表1のごとく磷酸濃度が80%以上だと珪素化合物の析出が不十分となり、濾過での捕捉除去効果が発揮されない。磷酸濃度の下限値は特に制約されないが、目安として50%程度にすることが好ましい。これは、余り濃度を低くすると、多量の水が必要となる反面、前記析出の促進効果に乏しく、再使用時における温度濃度制御に悪影響を与えるため、多量の水を濃縮する必要がある経済性に欠けるからである。

【0010】

(3)、こうして水を添加して珪素化合物の析出を促進した後、濾過することにより析出された珪素化合物（及び他の異物）を除去する。濾過形態としては特に制約はなく、この種のエッチングに用いられているフィルター等により析出物を濾別したり、濾過槽等に静置して析出物を沈殿させて、上澄み液を流出させるようにしてもよい。フィルター構成としては、濾過面に溜まる沈殿物を除去可能なクロスフロー濾過方式や逆洗方式を採用してフィルターの再生操作を少なくしてもよい。このようにして、珪素化合物を除去した濾液（磷酸水溶液）は、そのまま、又は、加熱し、或いは、必要に応じて濃縮した後、エッチング槽へ供給されて

再使用される。

(4)、以上の発明方法は、エッチング槽から珪素化合物を含む磷酸水溶液（エッチング液）を所定量ずつ取り出しながら再生する態様、エッチング槽から珪素化合物を含む磷酸水溶液を一旦専用の貯め槽に移した後、該貯め槽から所定量ずつ取り出して再生する態様の何れでもよい。また、エッチング装置としては、図1や図2の装置形態ごとくエッチング槽又はエッチング槽から一旦貯め槽に取り出された磷酸水溶液を全て再生してもよいが、経費面だけではなく槽内のエッチング液の急激な液組成変動を防ぐこと等の理由から、図3の装置形態のごとく当該槽内から取り出される磷酸水溶液の一部だけを再生処理した方が好ましいこともある。

【0011】

【発明の実施の形態】

図1と図3は本発明を適用した2つの形態を示し、図2は図1の変形例を示している。各図は、本発明の再生方法を主体にして模式化したものである。以下の説明では、作動的に同じ部材には同一符号を付して重複記載を省く。勿論、本発明はこれらの形態に何ら制約されるものではない。

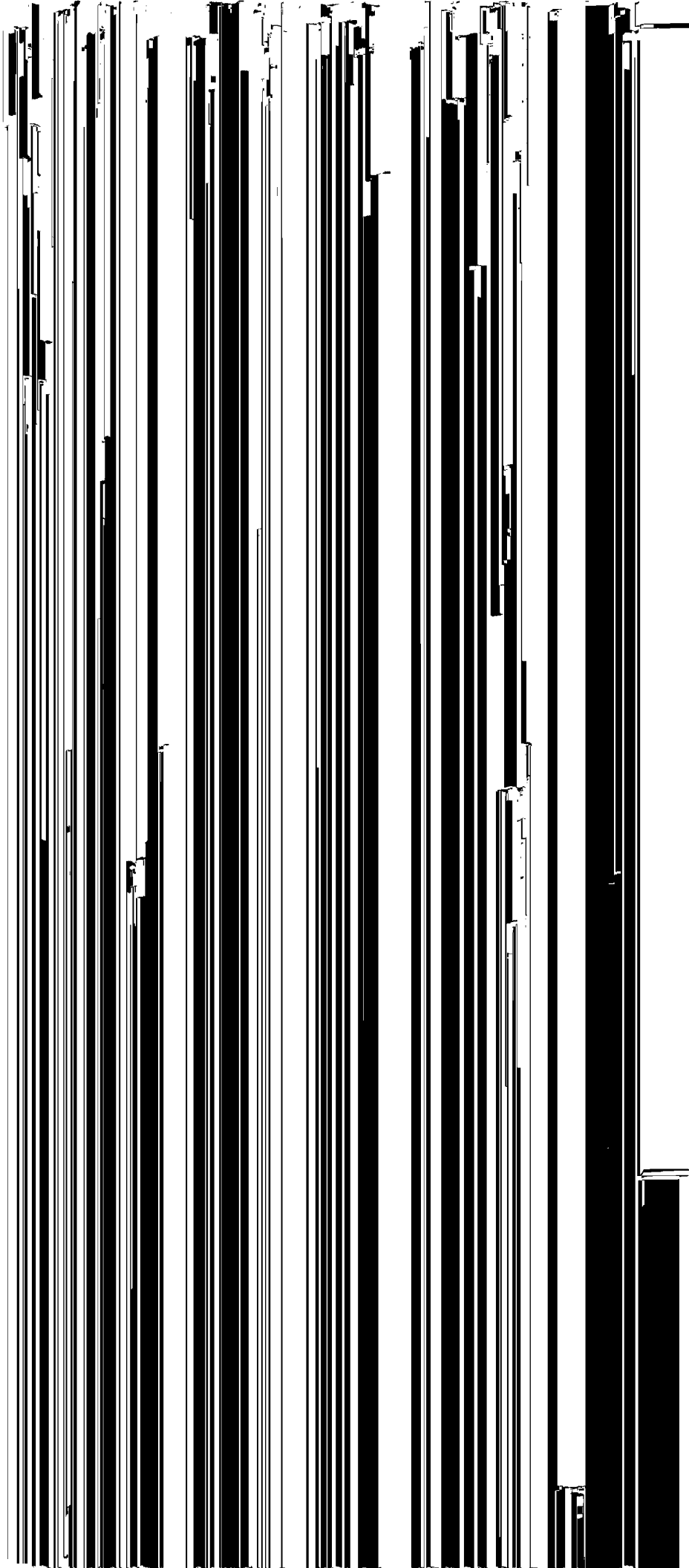
【0012】

（第1形態）図1のエッチング方法及び装置は、エッチング槽1が、槽内から珪素化合物を含む磷酸水溶液（以下、対象エッチング液と称する）の一部を取り出し、再生処理した後、再び戻す希釈・析出再生部2を備えている。希釈・析出再生部2は、循環用配管経路中であって、対象エッチング液をエッチング槽1から取り出す側より、水供給部3と、希釈・析出部4と、ポンプ5と、濾過部6と、濃縮部7と、ポンプ8とを順に配置している。ここで、エッチング槽1は、半導体ウエハ等を槽内に出し入れしてエッチング処理する槽であるが、エッチング槽から使用後の対象エッチング液を移し換えた貯め槽でもよい。エッチング槽1には、図示を省略しているが、従来と同じく加熱手段及び温度コントローラ、エッチング液である新たな磷酸水溶液を導入する供給手段、液温度を検出する温度センサなど付設されている。希釈・析出部4は、配管経路中において、濾過部6の手前に設けられ、対象エッチング液が槽1内から流量弁10a等を介し所定の流

量づつ導入され、同時に、純水が水供給部 3 から流量弁 10 b 等を介し所定の流量づつ導入されることにより、対象エッチング液を純水で希釈して珪素化合物の一部を析出する箇所である。混合攪拌手段としては、例えば、スタテックミキサなどのラインミキサで構成したり、液同士が合流する希釈・析出部 4 の入口側を工夫して対象エッチング液と純水とが均一に混合されるようにしたり、槽内に攪拌器を設けた構成であってもよい。濾過部 6 は、例えば、従来と同じ孔径が 0.1 μm のフィルターである。そして、濾過部 6 では、希釈・析出部 4 からポンプ 5 を介して供給される液を通過する過程で、当該液に析出されている析出物（珪素化合物及びその他の異物）を濾過（捕捉除去）し、濾液（珪素化合物の一部を除去した磷酸水溶液）だけを濃縮部 7 へ供給する。濃縮部 7 は、濾過部 4 から供給される前記濾液を加熱濃縮して当初の磷酸濃度に近づける。なお、エッチング槽 1 において、対象エッチング液が常に沸騰し、水分が蒸発して、磷酸濃度が濃くなる。このため、濃縮部 7 では、例えば、前記濾液の濃縮率として、槽 1 内から蒸発する水蒸気分を見込んで当初の磷酸濃度より少し薄くなるよう制御される。このようにして、所定濃度まで濃縮された磷酸水溶液はポンプ 8 を介してエッチング槽 1 内へ供給される。また、本発明は、例えば、図 1 の装置において、エッチング槽と貯め槽とを用い、エッチング槽内から取り出されるエッチング液を全てバッチ式に再生処理して貯め槽に移しておき、必要時に該貯め槽からエッチング槽へ送るようにしてもよい。

【0013】

（変形例）図 2 のエッチング方法及び装置は、図 1 のものに対し次の点で変更されている。エッチング槽 1 は、半導体ウエハ等を槽内に出し入れしてエッチング処理する槽であり、上部に設けられた溢流堰 1 a を有し、対象エッチング液が溢流堰 1 a の底部から取り出され、希釈・析出経路部 2 で再生処理された後、エッチング槽 1 の下部から再び導入される。希釈・析出経路部 2 は、前記濃縮部 7 に代えて加熱部 9 を付設した構成となっている。この希釈・析出経路部 2 では、前述したように、エッチング槽 1 において、磷酸水溶液（対象エッチング液）が常に沸騰し、水分が蒸発して、磷酸濃度が濃くなるため、希釈・析出部 4 及び濾過部 6 を経て希釈されている磷酸水溶液の流量管理などにより、エッチング槽 1 内



【0015】

(作動) 以上の各方法及び装置は、エッチング槽 1 内から取り出した対象エッチング液を希釈・析出再生部 2 において、水（純水）を磷酸濃度が 80% 以下（好ましくは 75% 以下）となるよう添加した後、濾過し、必要に応じて凝縮してから槽 1 内へ戻す点で共通している。そして、図 1 や図 2 のものでは、槽 1 内から取り出される対象エッチング液の全てが希釈・析出部 4 で所要量の水（純水）を添加して希釈され、前記磷酸水溶液中の珪素化合物の析出を促進させ、その後、濾過部 6 を通過して析出した珪素化合物（及び他の異物）を捕捉除去する。従って、この希釈・析出再生部 2 は、従来の濾過循環経路部になるものとなる。

【0016】

これに対し、図 3 のものでは、濾過循環経路部 12 における濾過を常に継続して循環させる方法でもあり、例えば、単位時間当たりのエッチング量（エッチングレート）が大きくなる態様に好適となる。一例としては、300mm 径の半導体ウエハを想定すると、エッチング槽 1 から溢れた対象エッチング液が溢流堰 1a より、1.5kg/min の流量で希釈・析出部 4 へ導出され、12.05kg/min の流量で濾過循環経路部 12 へ導出される。希釈・析出部 4 では純水が水供給部 3 から 250ml/min の流量で前記対象エッチング液に添加・混合されると、珪素化合物の飽和濃度が下がり、珪素化合物が析出する。当該液は、その析出物と共に濾過部 6 へ送られ、濾過部 6 のフィルターが前記析出物を捕捉する。フィルターを通過した濾液は、多量の水で希釈されているため、そのまま濾過循環経路部 2 やエッチング槽 1 に供給されると、槽 1 内の温度・濃度制御に悪影響を与えることになる。この構成では、そのような不具合を防ぐため、前記フィルターを通過した濾液を槽 1 内から取り出したときの磷酸濃度付近まで濃縮する。この場合、濃縮率によっては、濃縮後の濃縮液に純水を注入して温度・濃度制御を行うか、若しくは、前記温度・濃度制御に必要な水分を残した濃度まで濃縮することで純水の注入を省くようにする。濃縮方法としては、対象エッチング液である磷酸の沸点や、比重、磷酸濃度により決まるのでそれを利用する。例えば、一定温度で沸騰を維持させた状態にするか、又は、窒素パージの背圧を測定することによって所望の濃度に制御する方法である。これらは図 1 の濃縮

部 7 でも同じ。

【0017】

以上の連続エッチングにおいて、各濾過部 6 には捕捉される析出物が次第に増える。このため、連続的に再生するには、例えば、ポンプ 5 と濃縮部 7、又は、ポンプ 5 と加熱部 9 の間に複数の濾過部 6 を並列に設けておき、限界に達した濾過部 6 から、次の濾過部 6 に切り換えて連続に稼動できるようにすることが好ましい。また、対象エッチング液は、槽 1 内に出し入れされるウエハに付着するなどして、ウエハ処理枚数の増大に伴って減少するため、新液（調整磷酸水溶液）を補充する必要がある。この新液供給箇所としては、エッチング槽 1 や溢流堰 1 a、希釈・析出再生部 2、濾過循環経路部 12 の何れであってもよい。好ましくは、図 1 の例では槽 1 又は濃縮部 7 が適し、図 2 の例では槽 1 や溢流堰 1 a が適し、図 3 の例では槽 1 や溢流堰 1 a、又は濃縮部 7 が適している。これらは、何れもが大気圧における供給となるため、新液供給部側への逆流の虞がない。これに加え、濃縮部 7 に供給する場合は槽 1 内の急激な温度低下を防ぐことも可能となる。更に、量産ラインでは、細部構成として、例えば、処理対象のエッチング液を冷却してから希釈・析出部 4 に送ったり、希釈・析出部 4 からエッチング液を静置用貯め槽に入れた後、該貯め槽から濾過部 6 へ送ることも考えられる。本発明はそのような細部構成を追加することもある。

【0018】

【実施例】

以下、磷酸水溶液の磷酸濃度に対する飽和珪素濃度（70～85%）を調べたときの試験（実施例 1）を挙げる。また、エッチング槽内の全エッチング液を一括して再生したときの試験（実施例 2）、及び図 3 に類似した装置を使用してエッチング液を再生したときの試験（実施例 3）について説明する。なお、珪素化合物濃度は Si 換算で表す。Si の濃度測定は原子吸光フレイム分光光度計（原子吸光）により行った。

【0019】

（実施例 1）この試験は、磷酸水溶液を所定の濃度に希釈し、濾過前後における珪素濃度の変化を調べたときの一例である。用意した磷酸水溶液は、窒化珪素膜の

エッチングに使用されて、珪素が 6 3 w g / k g 溶解されている磷酸濃度 8 9 % のものである。この磷酸水溶液を用いて、該磷酸水溶液を各フラスコに所要量入れて、磷酸濃度が 8 5 %、8 0 %、7 5 %、7 0 % となるよう蒸留水にて希釈した（各濃度の磷酸水溶液はそれぞれ 1 0 0 g 以上に設定）。各濃度の磷酸水溶液は、同じ条件で当該フラスコ内で攪拌した後、各 5 0 g を孔径 0 . 1 μ m のフィルターにて濾過し、この濾液を濾過後の磷酸水溶液とした。又、濾過せずに残った磷酸水溶液を濾過前磷酸水溶液とした。そして、前記各濾過前磷酸水溶液と濾過後の磷酸水溶液について、磷酸水溶液中の珪素濃度を原子吸光にて計測した。表 1 には、それら濾過前後における珪素濃度の計測値を一覧した。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

(表 1 - 実施例 1 の測定結果)

対象磷酸水溶液 の磷酸濃度	8 5 %	8 0 %	7 5 %	7 0 %
濾過前珪素濃度 単位 (p p m)	6 0 . 1	5 6 . 5	5 3 . 0	4 9 . 5
濾過後珪素濃度 単位 (p p m)	5 0 . 6	2 9 . 0	1 2 . 4	2 . 9

【 0 0 2 1 】

以上の試験より、磷酸水溶液中に含有された珪素化合物は該磷酸濃度を希釈して低くするほど、珪素化合物の析出が進んで、珪素濃度が濾過前後で大きく異なることが分かる。特に、磷酸水溶液が 7 5 % 以下まで希釈されると、珪素化合物の析出が大きく促進され、濾過により珪素濃度が 7 5 % 希釈度において 5 3 . 0 % から 1 2 . 4 % まで下がり、7 0 % 希釈度において 4 9 . 5 % から 2 . 9 % まで下がり、珪素化合物を有効に取り除くことができる。本発明は、このような磷酸濃度の違いによる飽和珪素濃度に着目し完成されたものである。

【 0 0 2 2 】

(実施例 2) この試験は、例えば、量産ライン用のエッチング槽で珪素化合物を含む磷酸水溶液（エッチング液）を一括して再生、つまりバッチ式に再生するような態様を想定し行ったときの一例である。試験では、珪素化合物 71 mg/kg を含有する 87% 磷酸水溶液 30 kg を試験槽 1 に入れ、該試験槽 1 に純水 21 kg を添加し均一となるよう攪拌し、磷酸濃度が 51% になるよう調整した。調整後の磷酸水溶液は、試験槽 1 から試験槽 2 に濾過器を付設した配管及びポンプを介して入れ換え、該入れ換え時に濾過器で珪素化合物の析出物を濾別した。又、試験槽 2 の濾液は、濃縮器で濃縮して、当初の磷酸濃度 87% に処理した。そして、濃縮された磷酸水溶液中に含まれている珪素化合物含量を測定した結果、 14 mg/kg であった。この値は、珪素除去率として約 80% に相当し、珪素化合物を除去する再生方法として実用上も充分有効であることを示している。

【0023】

(実施例 3) この試験は、上記図 3 に類似する装置によりエッチング液を再生したときの一例であり、同図の濾過循環経路部 12 及び希釈・析出再生部 2 を稼動したときと（発明実施例）、濾過循環経路部 12 だけを稼動したとき（比較例）とを比較した一例である。試験では、エッチング槽 1 内のエッチング液（磷酸濃度 87% 、珪素化合物濃度 85 mg/kg ）を 13.55 kg/min の流量で槽内から流出させた。そして、発明実施例では、濾過循環経路部 12 に 12.05 kg/min の流量、希釈・析出再生部 2 に 1.5 kg/min の流量で分流した。希釈・析出再生部 2 へ導入された液は希釈・析出部 4 へ送られ、純水を 0.25 kg/min の流量で均一混合されるようにして添加し、珪素化合物を析出させた。続いて、濾過部 6 のフィルターで珪素化合物の析出物を除去し、濾液（磷酸濃度 74.6% 、珪素化合物濃度 38 mg/kg ）を濃縮部 7 の槽へ送った。濃縮部では、沸点制御を行って水を 0.2 kg 留去し磷酸濃度 84% に処理した。その後、濾過循環経路部 12 へ送り、濾過循環経路部 2 に流れている磷酸水溶液と合流させ、当該経路部 12 の濾過部 6 のフィルター及び加熱部 9 を通してエッチング槽 1 へ循環供給した。これに対し、比較例では、前記のエッチング槽 1 から流出されたエッチング液を全て濾過循環経路部 12 へ送り、当該経路部 12 の濾過部 6 のフィルターで不溶物を除去し、加熱部 9 で加熱してエッチング

槽 1 へ循環供給した。そして、試験では、所定時間後におけるエッチング槽 1 内のエッチング液をサンプリングして珪素化合物濃度を測定した。この結果は、発明実施例の方が約 7 0 m g / k g であり、比較例の方が当初と同じ 8 5 m g / k g であった。両者の比較からも、本発明は、濾過循環経路部 1 2 を付設した従来方法及び装置に比べてエッチング液の寿命を長くでき、又、装置的に簡易でかつ管理も容易な構成により使用エッチング液に含まれる珪素化合物濃度を充分低い値に保つことができる。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

以上の実施例から明らかなように、本発明にあつては、磷酸水溶液による窒化珪素膜のエッチングにおいて、エッチング液中に蓄積してくる反応生成物である珪素化合物を容易に取り除くことができ、上記した H F を添加する方法に比較して終点管理に煩わされたり設備を簡略したり維持経費を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のエッチング方法を実施する第 1 装置例の模式図である。

【図 2】 図 1 の装置を変形した模式図である。

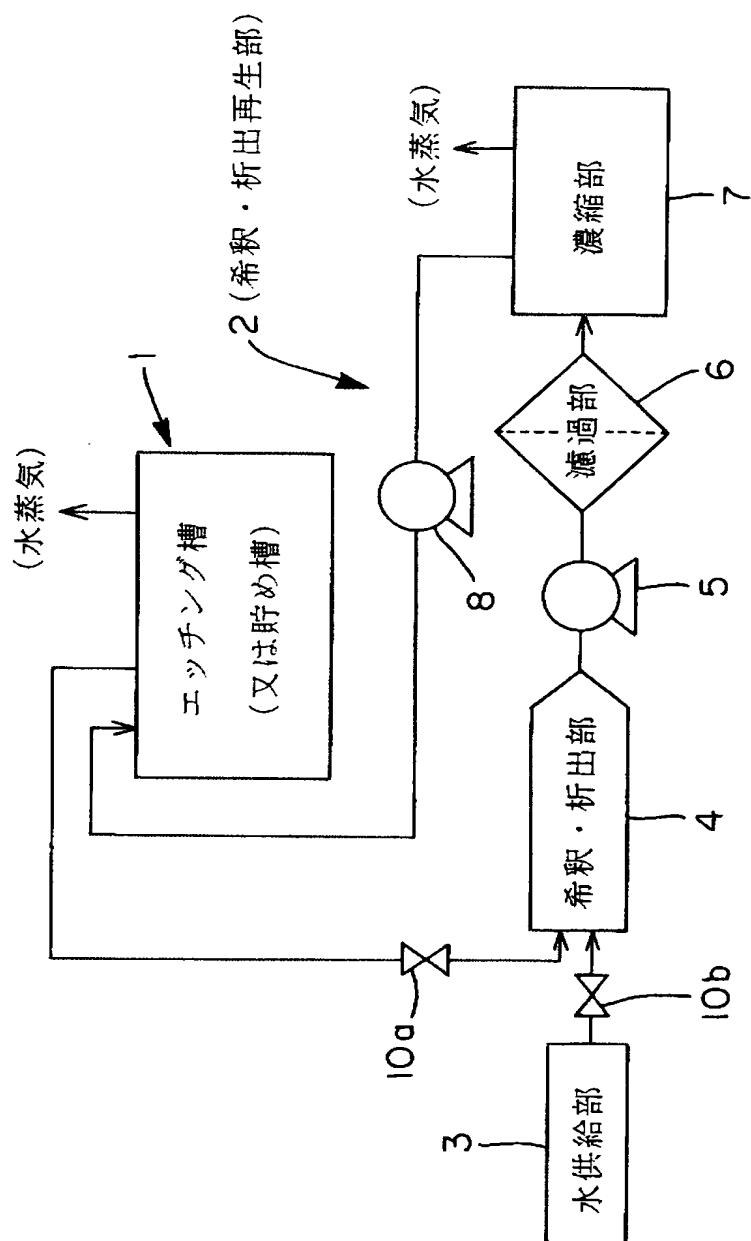
【図 3】 本発明のエッチング方法を実施する第 2 装置例の模式図である。

【符号の説明】

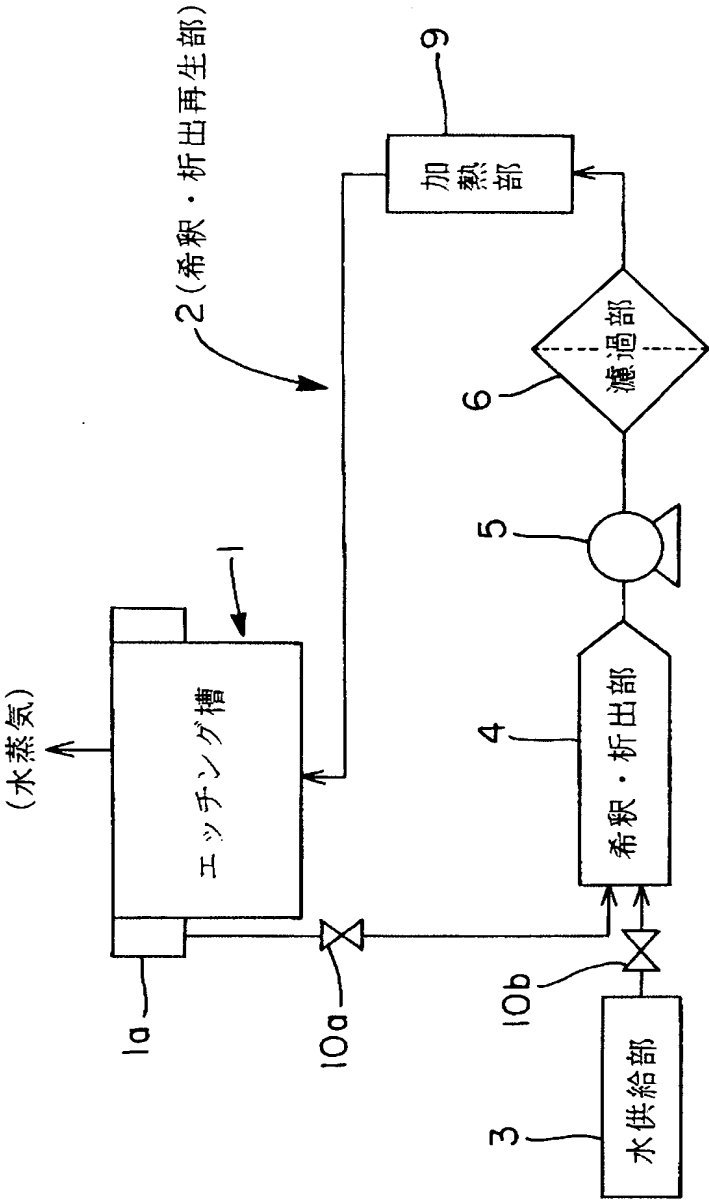
- 1 …エッチング槽
- 2 …希釈・析出再生部
- 3 …水供給部
- 4 …希釈・析出部
- 5, 8 …ポンプ
- 6 …濾過部
- 7 …濃縮部
- 9 …加熱部
- 1 2 …濾過循環経路部

【書類名】 図面

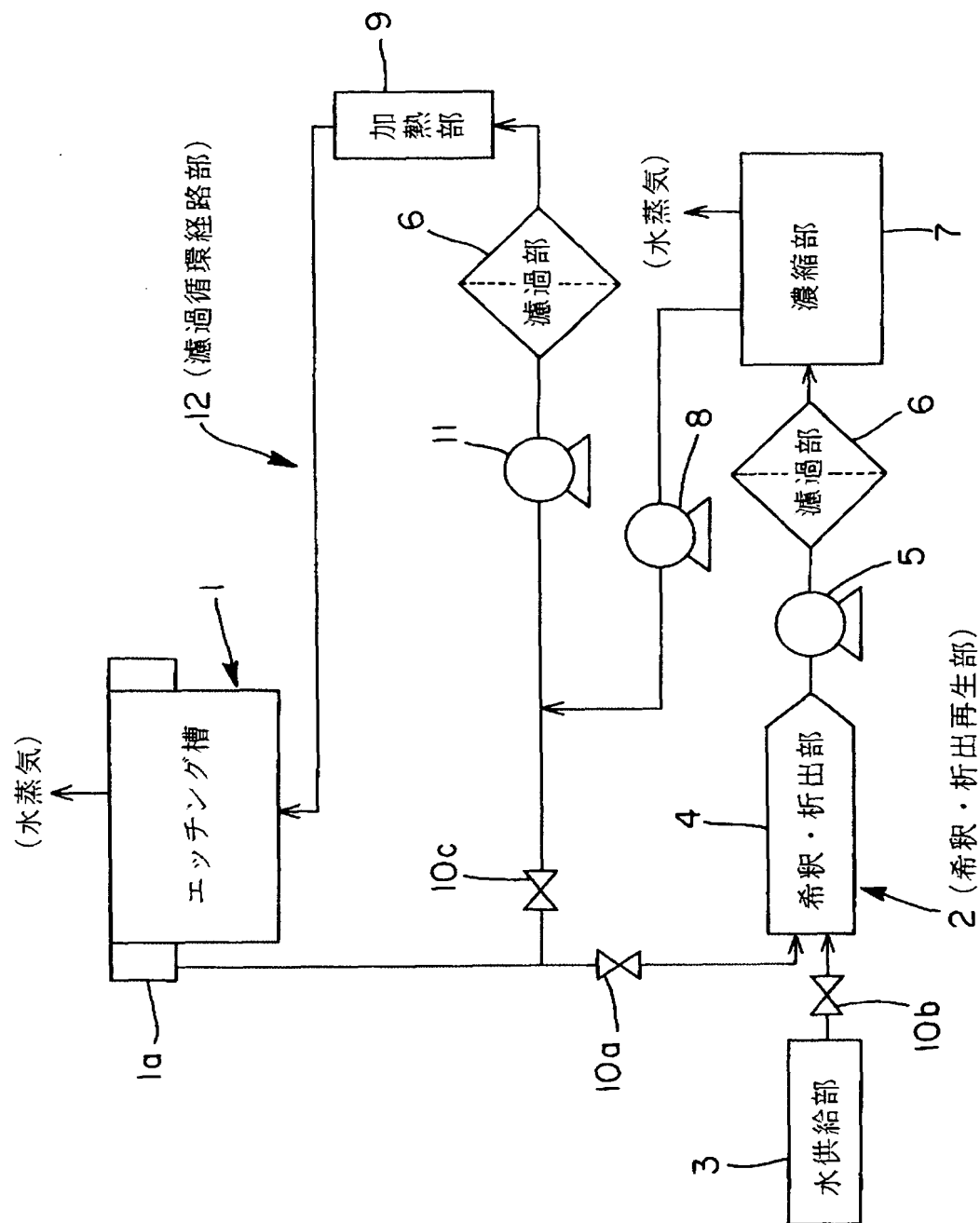
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磷酸水溶液を使用した窒化珪素膜のエッチングを対象とし、エッチング液中に生成する珪素化合物を簡易に除去できるようにする。

【解決手段】 発明のエッチング液の再生方法は、エッチング液として磷酸水溶液を使用し窒化珪素膜をエッチングするエッチング槽から、珪素化合物を含むエッチング液を取り出し、磷酸濃度が 8 0 % 以下となるよう水を前記取り出したエッチング液に添加した後、濾過して当該エッチング液中に含まれる珪素化合物を除去するものである。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 9 4 0 5
受付番号	5 0 2 0 1 3 8 2 2 6 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月17日

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年 7月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-269405
【承継人】
 【識別番号】 597140523
 【氏名又は名称】 エム・エフエスアイ株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100098707
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 近藤 利英子
【承継人代理人】
 【識別番号】 100077698
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉田 勝広
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 052917
 【納付金額】 4,200円
【その他】 譲渡証書は、本日付けの手續補足書により提出。
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 0001136

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 9 4 0 5
受付番号	5 0 3 0 1 2 5 7 1 2 1
書類名	出願人名義変更届
担当官	笹川 友子 9 4 8 2
作成日	平成 1 5 年 9 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	597140523
【住所又は居所】	東京都中野区本町一丁目 3 2 番 2 号
【氏名又は名称】	エム・エフエスアイ株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100098707
【住所又は居所】	東京都千代田区神田佐久間町三丁目 3 0 番地 ア コスビル 2 0 1 号室 吉田特許事務所
【氏名又は名称】	近藤 利英子
【承継人代理人】	
【識別番号】	100077698
【住所又は居所】	東京都千代田区神田佐久間町三丁目 3 0 番地 ア コスビル 2 0 1 号室 吉田特許事務所
【氏名又は名称】	吉田 勝広

特願 2 0 0 2 - 2 6 9 4 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 7 0 8 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田神保町 1 丁目 6 番 1 号

氏 名

日曹エンジニアリング株式会社

.

.

.

.

特願 2 0 0 2 - 2 6 9 4 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 7 1 4 0 5 2 3]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 3 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区飯田橋 1 丁目 5 番 1 0 号
氏 名 エム・エフエスアイ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 2 8 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中野区本町一丁目 3 2 番 2 号
氏 名 エム・エフエスアイ株式会社